云 南 植 物 研 究 1994; **16** (3): 313—314
Acta Botanica Yunnanica

臭灵丹四醇的结构

李顺林　丁靖垲

（中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究室验室，昆明 650204）

THE STRUCTURE OF PTERODONTETRAOL FROM LAGGERA PTERODONTA

LI Shun-Lin, DING Jing-Kai

(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences,* Kunming 650204)

关键词　四棱峰, 臭灵丹, 倍半萜, 臭灵丹四醇

Keywords　*Laggera, L. pterodonta,* Compositae, Sesquiterpene, Pterodontetraol

臭灵丹[*Laggera pterodonta*(DC.) Benth]系菊科，四棱峰属植物，在云南民间作为抗菌消炎、清热解毒的良药，被广泛用于治疗感冒、咽喉炎、支气管炎、疟疾等。药理活性证明具有抗肿瘤活性[1]。为寻找其活性成分，我们对该植物的化学成分进行了研究。前文报道了从臭灵丹中分离得到的三个倍半萜醇成分[2]。本文报道另一个新的倍半萜醇--臭灵丹四醇的结构。

臭灵丹四醇(pterodontetraol)（2），无色粉末，MS 给出最大质荷比 236（$M-2H_2O$）$^+$，分子式为 $C_{15}H_{28}O_4$。^{13}C NMR 显示该化合物与前文[2]报道的化合物均属桉烷型蓓半萜骨架。为此，比较化合物（2）与已知化合物臭灵丹三醇乙(pterodontriol B)（1）的^{13}C NMR，化合物（1）有 3 个羟基取代的碳峰, 2 个为 s 峰，1 个为 d 峰，而化合物（2）有 4 个羟基取的碳峰，2 个为 s 峰，2 个为 d 峰。表明化合物（2）比化合物（1）多 1 个羟基取代，并发现化合物（2）的 C-1，C-2，C-3 比化合物（1）相应地向低场位移了 5.54，39.61，8.71ppm，由此判断（1）的 C-2 被羟基取代生成（2）。在^{1}H NMR 谱中，1 位 H 表现为 d 峰（J＝9.24Hz），只有 aa 偶合才能产生 9.24Hz 的偶合常数，因此，2 位 H 应为 a 键，则羟基应为 e 键，即 α 位。综上所述，臭灵丹四醇的化学结构鉴定为 1α,2β,4β,11-四羟基-对映-桉烷（1α,2β,3β,11-tetrahydroxy-dnantio-eudesmane）（2）。

(1)　　(2)

1993-08-04 收稿

实验部分

熔点用显微熔点仪测定，温度未校正。IR 用 Perkin-Elemer 577 分光光度计测定，溴化钾压片。NMR 用 Bruker AM-400 型核磁共振仪测定，TMS 为内标。MS 用 Finnigan-4510 型质谱仪测定，EI，70eV。

提取与分离 云南芒市产臭灵丹地上部分干叶 5.9kg，用甲醇回流提取，回收甲醇，得抽提物 550g，浸膏溶于水，依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取，正丁醇部分经正相、反相柱层析，高效薄层析为一个斑点后，抽干溶剂，得到臭灵丹四醇（2）。

臭灵丹四醇（2） 白色粉末，分子式：$C_{15}H_{28}O_4$；EI-MSm/z：236（$M-2H_2O$），218，200，185，165，139，105，81，59，43；^{1}H NMRδ：6.06（1H，br，s，OH），5.64（1H，br，s，OH），5.27（1H，br，s，OH），5.09（1H，br，s，OH），4.13（1H，m，2α-H），3.61（1H，d，J=9.24Hz，1β-H），2.62（2H，m，3α-H，6β-H），2.38（1H，dd，J=13.24，3.32Hz，3β-H），2.23（1H，m，6α-H），2.11（4H，m，5β-H，8β-H，9-H_2），1.84I1H，m，7β-H），1.75（1H，m，8α-H），1.48（3H，s，12-CH_3），1.45（3H，s，13-CH_3），1.43（3H，s，15-CH_3），1.28（3H，s，14-CH_3）；^{13}C NMR 数据见表 1。

表 1 臭灵丹四醇（2）和臭灵丹三醇乙（1）的^{13}C NMR 化学位移值

Table 1 ^{13}C NMR shifts of pterodontetraol (2) and pterodontriol (1) (In C_5D_5N)

C	1	2	C	1	2
1	80.07	85.61	9	39.04	39.30
2	30.12	69.73	10	39.61	38.72
3	42.41	51.12	11	73.99	73.63
4	71.72	71.69	12	29.80	29.60
5	48.16	48.51	13	30.43	30.51
6	21.76	21.51	14	14.43	15.47
7	42.80	42.58	15	23.12	24.15
8	21.82	21.75			

参考文献

[1]江苏新医学院编. 中药大辞典（下册）. 上海: 上海科技出版社，1985，3882.

[2] 李顺林, 丁靖垲. 臭灵丹中的三个倍半萜醇. 云南植物研究, 1993，**15**（3）: 303—305.